

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2000年 8月21日

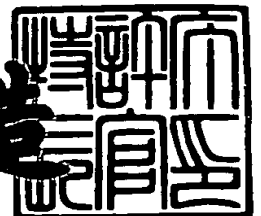
出 願 番 号  
Application Number: 特願2000-250256

出 願 人  
Applicant (s): 株式会社サムスン横浜研究所

2000年12月 1日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3099816

【書類名】 特許願

【整理番号】 00062701

【提出日】 平成12年 8月21日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 4/02

【発明の名称】 リチウム二次電池用の電極及びリチウム二次電池

【請求項の数】 5

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市鶴見区菅沢町 2 - 7 株式会社サムスン  
横浜研究所内

    【氏名】 松原 恵子

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市鶴見区菅沢町 2 - 7 , 株式会社サムスン  
横浜研究所内

    【氏名】 津野 利章

【発明者】

    【住所又は居所】 大韓民国天安市聖域洞山 2 4 - 1 三星電管株式会社内

    【氏名】 尹 相榮

【特許出願人】

    【識別番号】 598045058

    【氏名又は名称】 株式会社サムスン横浜研究所

【代理人】

    【識別番号】 100064908

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 志賀 正武

【選任した代理人】

    【識別番号】 100108578

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 高橋 詔男

【選任した代理人】

【識別番号】 100089037

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡邊 隆

【選任した代理人】

【識別番号】 100101465

【弁理士】

【氏名又は名称】 青山 正和

【選任した代理人】

【識別番号】 100094400

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 三義

【選任した代理人】

【識別番号】 100107836

【弁理士】

【氏名又は名称】 西 和哉

【選任した代理人】

【識別番号】 100108453

【弁理士】

【氏名又は名称】 村山 靖彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008707

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9812566

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウム二次電池用の電極及びリチウム二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リチウムイオンを可逆的に吸蔵・放出可能な炭素材料及び、酸化イットリウム、酸化セリウム、酸化チタンのうちの少なくとも 1 以上の金属酸化物を含んでなることを特徴とするリチウム二次電池用の電極。

【請求項 2】 前記金属酸化物が酸化イットリウムであることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池用の電極。

【請求項 3】 前記炭素材料 1 0 0 重量部に対する前記金属酸化物の添加量が 1 ～ 2 0 重量部の範囲であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載のリチウム二次電池用の電極。

【請求項 4】 前記金属酸化物の平均粒径が、 $10\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{ m}$  の範囲であることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 3 のいずれかに記載のリチウム二次電池用の電極。

【請求項 5】 請求項 1 ないし請求項 4 のいずれかに記載のリチウム二次電池用の電極を負極電極として備え、更に、リチウムイオンを可逆的に吸蔵・放出可能な正極活物質を含む正極電極と、リチウム塩を含む非水電解液とを具備してなることを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウム二次電池用の負極電極及びリチウム二次電池に関するものであり、特に、負極電極におけるリチウムイオンの拡散速度及び非水電解液の液保持性を高めることを目的とした技術に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

小型軽量化及び高性能化が進んでいる携帯電子機器のニーズに応えるため、リチウム二次電池の高容量化が急務となっている。

ところで、最近のリチウム二次電池の負極電極は、負極活物質である炭素材料

と高分子結着材とが分散したスラリーをCu箔等の集電体に塗布した後、乾燥、ロールプレス等の工程を経て製造されている。こうして得られた負極電極は、炭素材料及び高分子結着材からなる負極合材が前記の集電体上に担持されて構成されている。

#### 【0003】

ところで、リチウム二次電池の高容量化を達成するには様々な手段が考えられるが、電池内にできるだけ多量の活物質を充填することも有効な手段の一つである。従って、上記の負極電極の製造の際に、可能な限り負極電極をプレスして負極合材を高密度化させることが検討されている。

#### 【0004】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかし負極合材を高密度化すると、負極合材の空隙率が低下して負極電極の電解液保持能が低下し、更に負極電極中におけるリチウムイオンの拡散速度が低下するため、炭素材料へのリチウムイオンの吸蔵・放出が円滑に行われなくなり、充放電効率が低下するという問題があった。

#### 【0005】

また、負極電極中でのリチウムイオンの拡散速度の低下の影響は、高率放電時において特に顕著となり、負極電極を高密度化して炭素材料を増量したにもかかわらず、高率放電時における放電容量及びサイクル特性が低下するという問題があった。

#### 【0006】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、負極電極の電解液保持能を高めるとともに負極電極中でのリチウムイオンの拡散速度を向上させ、これにより充放電効率と高率放電時の放電容量及びサイクル特性を向上させたリチウム二次電池を提供することを目的とする。

#### 【0007】

##### 【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成するために、本発明は以下の構成を採用した。

本発明のリチウム二次電池用の電極は、リチウムイオンを可逆的に吸蔵・放出

可能な炭素材料及び、酸化イットリウム、酸化セリウム、酸化チタンのうちの少なくとも1以上の金属酸化物を含んでなることを特徴とする。

特に、前記の金属酸化物には酸化イットリウムの適用が最も好ましい。

また本発明のリチウム二次電池用の電極は、先に記載の電極において、前記炭素材料100重量部に対する前記金属酸化物の添加量が1～20重量部の範囲であることを特徴とする。

更に本発明のリチウム二次電池用の電極は、先に記載の電極において、前記金属酸化物の平均粒径が、10nm～10μmの範囲であることを特徴とする。

#### 【0008】

上記のリチウム二次電池用の電極は、炭素材料及び、酸化イットリウム、酸化セリウム、酸化チタンのうちの少なくとも1以上の金属酸化物を含んでなり、これらの金属酸化物は非水電解液に対する濡れ性に優れるため、電解液に対する電極の濡れ性を向上させて電極の電解液保持能を向上させることが可能となり、炭素材料へのリチウムイオンの吸蔵・放出が円滑になって充放電効率を向上させることが可能になる。

また、特に酸化イットリウムは電極中のリチウムイオンの拡散速度をより向上させることができるので、高率放電時での放電容量及びサイクル特性を向上させることが可能になる。

また、酸化イットリウムはリチウムイオンに対して電気化学的に不活性なので、酸化イットリウムに対するリチウムイオンの吸蔵・放出反応が起きることがなく、このため充放電時に電極電位が極端に変動しないので、電圧が安定な電気エネルギーを供給することが可能になる。

#### 【0009】

金属酸化物の添加量は上記の範囲であることが好ましい。金属酸化物の添加量が1重量部未満であると、電極の電解液保持能を十分に高めることができなくなるので好ましくなく、また金属酸化物の添加量が20重量部を越えると負極活物質である炭素材料の添加量が相対的に低下し、電極の充放電容量が低下してしまうので好ましくない。

#### 【0010】

また、前記金属酸化物の平均粒径は上記の範囲であることが好ましい。金属酸化物の平均粒径が10nm未満であると電解液の保持機能が低下するので好ましくなく、金属酸化物の平均粒径が10 $\mu$ mを越えると電極中におけるリチウムの拡散速度が低下するおそれがあるので好ましくない。

## 【0011】

また、上記のリチウム二次電池用の電極は、例えば、炭素材料と金属酸化物と高分子結着材を少なくとも含有する負極合材を所定の形状に成形したものでも良く、前記の負極合材を銅箔等の集電体に担持させたものでも良い。尚、本発明の負極電極は、ここで挙げた形態に限られるものではなく、このほかの形態からなるものであってもよい。

## 【0012】

次に本発明のリチウム二次電池は、先のいずれかに記載のリチウム二次電池用の電極を負極電極として備え、更に、リチウムイオンを可逆的に吸蔵・放出可能な正極活物質を含む正極電極と、リチウム塩を含む非水電解液を具備してなることを特徴とする。

すなわち本発明のリチウム二次電池は、リチウムイオンを可逆的に吸蔵・放出可能な炭素材料及び、酸化イットリウム、酸化セリウム、酸化チタンのうちの少なくとも1以上の金属酸化物を含んでなる負極電極と、リチウムイオンを可逆的に吸蔵・放出可能な正極活物質を含む正極電極と、リチウム塩を含む非水電解液を具備してなるものである。

特に、前記の金属酸化物としては酸化イットリウムが好ましい。

また本発明のリチウム二次電池では、前記炭素材料100重量部に対する前記金属酸化物の添加量を1～20重量部の範囲とすることが好ましい。

更に本発明のリチウム二次電池では、前記金属酸化物の平均粒径を、10nm～10 $\mu$ mの範囲とすることが好ましい。

## 【0013】

上記のリチウム二次電池によれば、負極電極に上記の金属酸化物が含まれ、これらの金属酸化物は非水電解液に対する濡れ性に優れるため、電解液に対する負極電極の濡れ性を向上させて負極電極の電解液保持能を向上させることが可能と

なり、炭素材料へのリチウムイオンの吸蔵・放出が円滑になって充放電効率を向上させることが可能になる。

また、特に酸化イットリウムは負極電極中のリチウムイオンの拡散速度を向上させることができるので、高率放電時での放電容量及びサイクル特性を向上させることが可能になる。

また、酸化イットリウムはリチウムイオンに対して電気化学的に不活性なので、酸化イットリウムに対するリチウムイオンの吸蔵・放出反応が起きることがなく、このため充放電時に電極電位が極端に変動しないので、電池の放電電圧が安定し、良質な電気エネルギーを供給することが可能になる。

#### 【 0 0 1 4 】

金属酸化物の添加量は上記の範囲が好ましく、その理由は先に述べた理由と同一である。

また、金属酸化物の平均粒径は上記の範囲であることが好ましく、その理由も先に述べた理由と同一である。

#### 【 0 0 1 5 】

また、上記のリチウム二次電池は、例えば、円筒形、角形、コイン型、あるいはシート型等の種々の形状からなるものであってもよく、またここで挙げた形態に限られず、このほかの形態からなるものであってもよい。

#### 【 0 0 1 6 】

リチウム二次電池を構成する正極電極は、例えば、正極活物質と導電助材と結着材よりなる正極合材を具備してなるものを挙げることができる。

正極活物質としては、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiFeO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiS}$ 、 $\text{MoS}$ 等のリチウムを吸蔵、放出が可能な化合物を挙げることができる。

またセパレータとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン系多孔質フィルムを用いることができ、後述するポリマー電解質膜等を用いることもできる。

#### 【 0 0 1 7 】

非水電解液としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネー



ト、ブチレンカーボネート、ベンゾニトリル、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、スルホラン、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、エチルブチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジエチレングリコール、ジメチルエーテル等の非プロトン性溶媒、あるいはこれらの溶媒のうちの二種以上を混合した混合溶媒に、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAlO}_4$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$  (ただしx、yは自然数)、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiI}$ 等のうちの1種または2種以上のリチウム塩を混合させてなるものを用いることができる。

## 【0018】

更に、上記の電解液を高分子材料に添加してゲル化させて構成したポリマー電解質膜を、前記のセパレータに代えて用いても良い。

## 【0019】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施形態であるリチウム二次電池の一例を、図面を参照して説明する。

なお、本発明のリチウム二次電池は、以下に説明する形態に限られるものではない。

図1には本発明の実施形態であるリチウム二次電池1の一例を示す。図1に示すリチウム二次電池1は円筒型と呼ばれるもので、本発明に係るシート状の負極電極2（電極）と、シート状の正極電極3と、これら負極電極2と正極電極3との間に配置されたセパレータ4と、主として負極電極2、正極電極3及びセパレータ4に含浸されるリチウム塩を含む非水電解液と、円筒状の電池容器5と、電池容器5を封口する封口部材6とを主体として構成されている。

そしてこのリチウム二次電池 1 においては、負極電極 2 と正極電極 3 とセパレータ 4 とが重ね合わされ、これらがスパイラル状に巻回された状態で電池容器 5 に収納されて構成されている。

#### 【 0 0 2 0 】

本発明に係る負極電極 2（電極）は、負極合材が銅箔等よりなる集電体に坦持されてなるものである。

負極合材は、負極活物質である炭素材料と、酸化イットリウム（ $Y_2O_3$ ）、酸化セリウム（ $CeO_2$ ）、酸化チタン（ $TiO_2$ ）のうちの少なくとも 1 以上の金属酸化物と、炭素材料及び金属酸化物を結着させる例えばポリフッ化ビニリデン等の高分子結着材とを少なくとも含んでなるものである。

#### 【 0 0 2 1 】

炭素材料は、可逆的にリチウムイオンを吸蔵・放出できるものが好ましく、例えば、人造黒鉛、天然黒鉛、黒鉛化炭素繊維、非晶質炭素等を例示できる。またこの他に、リチウム二次電池の負極活物質として従来から知られているものを用いることもできる。

#### 【 0 0 2 2 】

上記の金属酸化物は、非水電解液に対する濡れ性に優れるため、非水電解液に対する負極電極 2 の濡れ性を向上させて負極電極 2 の電解液保持能を向上させる。

金属酸化物の添加量は、炭素材料 100 重量部に対して 1 ～ 20 重量部の範囲が好ましく、3 ～ 5 重量部の範囲がより好ましい。

金属酸化物の添加量が 1 重量部未満であると、負極電極 2 の電解液保持能を十分に高めることができなくなるので好ましくなく、添加量が 20 重量部を越えると負極活物質である炭素材料の添加量が相対的に低下し、負極電極 2 の充放電容量が低下してしまうので好ましくない。

#### 【 0 0 2 3 】

また、金属酸化物の平均粒径は、10 nm ～ 10  $\mu$  m の範囲であることが好ましく、50 ～ 200 nm の範囲であることがより好ましい。

金属酸化物の平均粒径が 10 nm 未満であると電解液の保持機能が低下するの

で好ましくなく、金属酸化物の平均粒径が  $10\ \mu\text{m}$  を越えると負極電極 2 におけるリチウムイオンの拡散速度が低下するおそれがあるので好ましくない。

#### 【0024】

負極電極 2 の電解液保持能を向上させるものとしては、上記のように  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$  といった金属酸化物を例示でき、これらの金属酸化物は負極電極 2 の電解液保持能とリチウムイオンの拡散速度を同時に向上させるという 2 つの効果を併せ持つので、リチウム二次電池 1 の充放電効率、放電容量及びサイクル特性を同時に改善できる。

#### 【0025】

また、これらの中でも酸化イットリウム ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) は特に、負極電極 2 中におけるリチウムイオンの拡散速度をより向上させることができるので好ましい。

更に酸化イットリウム ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) は、リチウムイオンに対して電気化学的に不活性なので、酸化イットリウムに対するリチウムイオンの吸蔵・放出反応が起きることがなく、従って酸化イットリウムとリチウムイオンとに基づく酸化還元電位が生じることがない。

これにより充放電時における負極電極 2 の電位は、炭素材料へのリチウムイオンの吸蔵・放出反応に基づく電位が見られるのみであり、その他の要因による電位の急激な変動はみられない。従って本発明のリチウム二次電池 1 によれば、放電電圧が比較的安定した良質な電気エネルギーを供給することができる。

#### 【0026】

次に正極電極 3 は、正極活物質を含む正極合材がアルミニウム箔等の集電体に塗布されてなるものである。

正極合材は、正極活物質と、黒鉛等の導電助材と、これらの正極活物質と導電助材とを結着する例えばポフッ化ビニリデン等の高分子結着材とからなる。

正極活物質は可逆的にリチウムイオンを吸蔵・放出できるものが好ましく、例えば、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiFeO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiS}$ 、 $\text{MoS}$  等を例示できる。またこの他に、リチウム二次電池の正極活物質として従来から知られているものを用いることもできる。

#### 【0027】

またセパレータ4としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン系多孔質フィルムを用いることができる。

#### 【0028】

非水電解液としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ベンゾニトリル、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタン、スルホラン、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、エチルブチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジエチレングリコール、ジメチルエーテル等の非プロトン性溶媒、あるいはこれらの溶媒のうちの二種以上を混合した混合溶媒に、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAlO}_4$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$  (ただしx、yは自然数)、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiI}$ 等のうちの1種または2種以上のリチウム塩を混合させてなるものを用いることができる。

またこの他に、リチウム二次電池の非水電解液として従来から知られているものを用いることもできる。

#### 【0029】

更に、上記の電解液を高分子材料に添加してゲル化させて構成したポリマー電解質膜を、前記のセパレータに代えて用いても良い。

#### 【0030】

##### 【実施例】

##### (実験例1)

平均粒径 $15\mu\text{m}$ の天然黒鉛100重量部に、平均粒径 $50\text{nm}$ の酸化イットリウム( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )5重量部を加えて十分に混合し、これをN-メチルピロリドン(NMP)に投入して更に混合し、酸化イットリウムを十分に分散させた。

更にポリフッ化ビニリデン 1 0 重量部を NMP に溶解してスラリー化し、このスラリーをドクターブレード法により厚さ  $14\ \mu\text{m}$  の銅箔に塗布し、真空雰囲気中で  $120^\circ\text{C}$ 、24 時間乾燥させて N-メチルピロリドンを揮発させた。このようにして、厚さ  $100\ \mu\text{m}$  の負極合材を銅箔上に積層した。

更にこの積層体を直径  $13\ \text{mm}$  の円形に打ち抜き、負極電極とした。

#### 【0031】

得られた負極電極を作用極とし、円形に打ち抜いた金属リチウム箔を対極とし、作用極と対極との間に多孔質ポリプロピレンフィルムからなるセパレータを挿入し、非水電解液としてプロピレンカーボネート (PC)、ジエチルカーボネート (DEC) 及びエチレンカーボネート (EC) の混合溶媒に溶質として  $\text{LiPF}_6$  が 1 (モル/L) の濃度となるように溶解させたものを用いて、実験例 1 のコイン型のテストセルを作成した。

#### 【0032】

コイン型のテストセルに対して、充放電電流を  $0.2\ \text{C}$  に設定して充放電を 3 サイクル行った後、充放電電流を  $1.0\ \text{C}$  に設定して充放電を 60 サイクル行った。

そして、 $0.2\ \text{C}$  における 1 サイクル目の充放電効率と、 $1.0\ \text{C}$  における 1 サイクル目に対する 60 サイクル目における容量維持率をそれぞれ求めた。結果を表 1 に示す。

#### 【0033】

(実験例 2～8)

酸化イットウム ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) に代えて  $\text{ZnO}$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$  を用いたこと以外は実験例 1 と同様にして、実験例 2～7 のコイン型のテストセルを作成した。

また、酸化イットリウムを添加せず、黒鉛とポリフッ化ビニリデンのみからなる負極合材を用いたこと以外は実験例 1 と同様にして、実験例 8 のコイン型のテストセルを作成した。

#### 【0034】

これらのコイン型のテストセルに対して、実験例 1 と同様に充放電試験を行い

、0.2Cにおける1サイクル目の充放電効率と、1.0Cにおける1サイクル目に対する60サイクル目における容量維持率をそれぞれ求めた。結果を表1に併せて示す。

【0035】

【表1】

	金属酸化物 の種類	充放電効率(%) (0.2C、1サイクル)	容量維持率(%) (1.0C、60サイクル/1サイクル)
実験例1	$Y_2O_3$	94.5	67.0
実験例2	ZnO	86.5	64.8
実験例3	CuO	85.1	64.1
実験例4	$CeO_2$	91.7	43.1
実験例5	$TiO_2$	91.1	44.2
実験例6	$SiO_2$	92.3	31.7
実験例7	$SnO_2$	83.5	13.5
実験例8	黒鉛のみ	92.2	37.4

【0036】

表1から明らかなように、実験例1の $Y_2O_3$ を添加したテストセルは、実験例8の黒鉛のみの場合と比較して充放電効率が約2%向上し、容量維持率が約30%と大幅に向上している。

実験例2及び実験例3では、容量維持率が実験例1とほぼ同程度となって実験例8より改善されているが、充放電効率は実験例8よりも7%程度低下していることがわかる。

また、実験例4、5では、充放電効率が実験例8とほぼ同程度であり、容量維持率が実験例8よりも向上している。

実験例6では、充放電効率が実験例8とほぼ同程度であるが、容量維持率が実験例8よりも-5.7%程度低下している。

更に実験例7では、実験例8と比較して充放電効率、容量維持率の双方が低下している。

【0037】

上記のように、 $Y_2O_3$ を添加した実験例1のみが、充放電効率と容量維持率（サイクル特性）の双方について実験例8より向上している。これは、酸化イットリウム（ $Y_2O_3$ ）が負極電極の電解液保持能を向上させるとともに、リチウムイオンの拡散速度を向上させる能力があるため、1.0Cのごとく比較的高率な放電条件でもリチウムイオンを負極電極全体に均等に拡散させることができ、これにより負極電極中の黒鉛を負極活物質として効率よく利用できたためと考えられる。

【0038】

また、 $CeO_2$ 、 $TiO_2$ をそれぞれ添加した実験例4、5では、充放電効率は実験例8と同等であるが、容量維持率が実験例8よりも向上している。従って、 $CeO_2$ 、 $TiO_2$ についても、負極電極の特性を向上できることがわかる。

【0039】

尚、本発明の技術範囲は上記実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において種々の変更を加えることが可能である。例えば実施形態では円筒型のリチウム二次電池について説明したが、本発明はこれに限られず、角形、コイン型、シート型の電池に適用してもよい。

【0040】

【発明の効果】

以上、詳細に説明したように、本発明のリチウム二次電池用の電極によれば、炭素材料と金属酸化物とを少なくとも含んでなり、この金属酸化物によって電極の電解液保持能を向上させることができるので、炭素材料に対するリチウムイオンの吸蔵・放出を円滑に行うことができ、これにより充放電効率を向上させることができる。

また、特に酸化イットリウムは電極中のリチウムイオンの拡散速度を向上させることができるので、高率放電時における放電容量及びサイクル特性を向上させることができる。

また、酸化イットリウムはリチウムイオンに対して電気化学的に不活性なので、リチウムイオンとの間で吸蔵・放出反応が起きることがなく、このため電極電位が充放電時に極端に変動しないので、電圧が安定な電気エネルギーを供給できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の実施形態であるリチウム二次電池の一例を示す斜視図である。

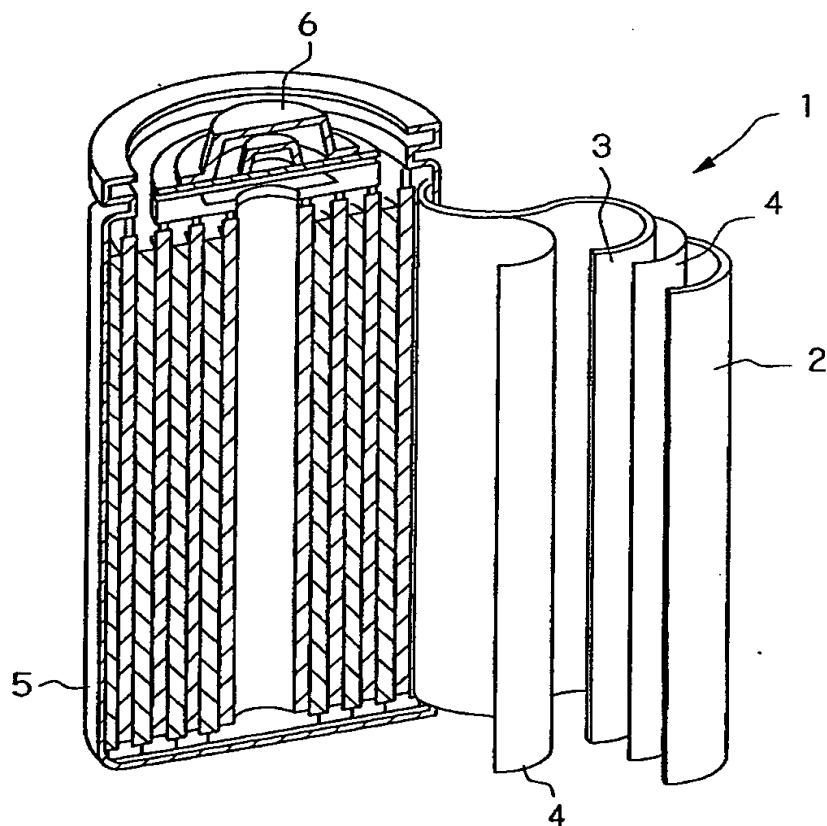
【符号の説明】

- 1 リチウム二次電池
- 2 負極電極（電極）
- 3 正極電極
- 4 セパレータ
- 5 電池容器
- 6 封口部材



【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 負極電極の電解液保持能を高めるとともに負極電極中のリチウムイオンの拡散速度を向上させ、これにより高率放電時でのサイクル特性を向上させたリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 リチウムイオンを可逆的に吸蔵・放出可能な炭素材料と、酸化イットリウム、酸化セリウム、酸化チタンのうちの少なくとも1以上の金属酸化物とを少なくとも含んでなることを特徴とするリチウム二次電池用の電極を採用する。この電極によれば、金属酸化物の添加により電極の電解液保持能を向上させることができ、また電極中でのリチウムイオンの拡散速度を向上させることができるので、高率放電時でのサイクル特性を向上できる。

【選択図】 なし

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 0 - 2 5 0 2 5 6
受付番号	5 0 0 0 1 0 5 8 5 6 2
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 2 年 8 月 2 2 日

### <認定情報・付加情報>

#### 【特許出願人】

【識別番号】	598045058
【住所又は居所】	神奈川県横浜市鶴見区菅沢町 2 - 7
【氏名又は名称】	株式会社サムスン横浜研究所

#### 【代理人】 申請人

【識別番号】	100064908
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 2 3 番 3 号 O R ビ ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	志賀 正武

#### 【選任した代理人】

【識別番号】	100108578
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 2 3 番 3 号 O R ビ ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	高橋 詔男

#### 【選任した代理人】

【識別番号】	100089037
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 2 3 番 3 号 O R ビ ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	渡邊 隆

#### 【選任した代理人】

【識別番号】	100101465
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 2 3 番 3 号 O R ビ ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	青山 正和

#### 【選任した代理人】

【識別番号】	100094400
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 2 3 番 3 号 O R ビ ル 志賀国際特許事務所

次頁有

認定 - 付加情報 ( 続き )

【氏名又は名称】	鈴木 三義
【選任した代理人】	
【識別番号】	100107836
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	西 和哉
【選任した代理人】	
【識別番号】	100108453
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	村山 靖彦

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [598045058]

1. 変更年月日 1998年 3月20日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県横浜市鶴見区菅沢町2-7

氏 名 株式会社サムスン横浜研究所